

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-203421

(43)Date of publication of application : 16.08.1989

(51)Int.Cl.

C08G 18/69
C09K 3/10
// C09D 3/72

(21)Application number : 63-028267

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 08.02.1988

(72)Inventor : ISHIURA KAZUNARI
TAKAMATSU HIDEO
ISHII MASAO
KONO NAOTAKE

(54) RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a resin composition having excellent workability and providing a cured material having excellent heat resistance, weather resistance, water resistance, adhesiveness and rubber elasticity, containing a specific hydroxyl group-containing hydrogenated liquid polyisoprene and organic polyisocyanate compound.

CONSTITUTION: For example, isoprene monomer is radically polymerized in the presence of a polymerization initiator such as hydrogen peroxide in a solvent such as isopropanol and hydrogenated to give a hydroxyl group-containing hydrogenated liquid polyisoprene which has $\leq 20\%$, preferably $\leq 10\%$ vinyl bond content, $\geq 80\%$, preferably $\geq 90\%$ hydrogenated carbon-carbon double bond of main chain, 700W7,000, preferably 1,000W5,000 number-average molecular weight and ≥ 1.50 , preferably 1.8W5.0 average hydroxyl groups per molecule. The polyisoprene is blended with an organic polyisocyanate (e.g., tolylene diisocyanate) to give a resin composition.

RESIN COMPOSITION

Publication number: JP1203421 (A)
Publication date: 1989-08-16
Inventor(s): ISHIURA KAZUNARI; TAKAMATSU HIDEO; ISHII MASAO; KONO NAOTAKE
Applicant(s): KURARAY CO
Classification:
- **international:** *C09K3/10; C08F8/04; C08G18/69; C09D175/14; C09K3/10; C08F8/00; C08G18/00; C09D175/14;* (IPC1-7): C08G18/69; C09D3/72; C09K3/10
- **European:**
Application number: JP19880028267 19880208
Priority number (s): JP19880028267 19880208

Abstract of JP 1203421 (A)

PURPOSE: To obtain a resin composition having excellent workability and providing a cured material having excellent heat resistance, weather resistance, water resistance, adhesiveness and rubber elasticity, containing a specific hydroxyl group-containing hydrogenated liquid polyisoprene and organic polyisocyanate compound. **CONSTITUTION:** For example, isoprene monomer is radically polymerized in the presence of a polymerization initiator such as hydrogen peroxide in a solvent such as isopropanol and hydrogenated to give a hydroxyl group-containing hydrogenated liquid polyisoprene which has $\leq 20\%$, preferably $\leq 10\%$ vinyl bond content, $\geq 80\%$, preferably $\geq 90\%$ hydrogenated carbon-carbon double bond of main chain, 700-7,000, preferably 1,000-5,000 number-average molecular weight and ≥ 1.50 , preferably 1.8-5.0 average hydroxyl groups per molecule.; The polyisoprene is blended with an organic polyisocyanate (e.g., tolylene diisocyanate) to give a resin composition.

Data supplied from the *esp@cenet* database — Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-203421

⑬ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成1年(1989)8月16日
 C 08 G 18/69 NFC 7602-4 J
 C 09 K 3/10 D-6926-4 H
 // C 09 D 3/72 PHU 7038-4 J 審査請求 未請求 請求項の数 3 (全9頁)

⑮ 発明の名称 樹脂組成物

⑯ 特 願 昭63-28267

⑰ 出 願 昭63(1988)2月8日

⑱ 発 明 者 石 浦 一 成 茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会社クラレ内
 ⑲ 発 明 者 高 松 秀 雄 茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会社クラレ内
 ⑲ 発 明 者 石 井 正 雄 茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会社クラレ内
 ⑲ 発 明 者 港 野 尚 武 茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会社クラレ内
 ⑳ 出 願 人 株 式 会 社 ク ラ レ 岡山県倉敷市漣津1621番地
 ㉑ 代 理 人 弁 理 士 本 多 賢

明 細 書

1. 発明の名称

樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) ビニル結合量が20%以下の水酸基含有液状ポリイソプレンの主鎖の炭素-炭素2重結合の80%以上が水酸化されたポリマーであって、数平均分子量が700~7,000で1分子あたりの平均水酸基数が1.50以上であるポリマー（以下、水酸基含有水酸液状ポリイソプレンという）と有機ポリイソシアネート化合物とを必須成分とする樹脂組成物。

(2) 水酸基含有水酸液状ポリイソプレンの水酸基数と有機ポリイソシアネート化合物中のイソシアネート基数との比(NCO/OH)が0.5~2.0である請求項1記載の樹脂組成物。

(3) 水酸基含有水酸液状ポリイソプレンの水酸基数と有機ポリイソシアネート化合物中のイソシアネート基数との比(NCO/OH)が2.0~10.0である請求項1記載の樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は操作性に優れ、又その硬化物が優れた耐熱性、耐蝕性、耐水性、接着性及びゴム弾性を有する、ポリウレタン用樹脂組成物に関する。

(従来の技術)

近年ポリウレタンは防水シート、シーリング材、コーティング材、ポッティング材用途に非常に幅広く使用されている。特に上記の用途においては、液状ポリマーを用いる硬化システムが、その操作性等から有利であり広く利用されている。かかるポリウレタンの成分として、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ジエン系ポリオール等のポリオールが用いられている。しかしながら、ポリエーテルポリオール及びポリエステルポリオールにおいては耐水性、耐加水分解性、耐湿性及び耐熱性が劣る等の欠点がある。

一方ジエン系ポリオールを用いたウレタン組成物はゴム弾性が良好で、しかも低湿特性に優れる長点を有している。しかしながら分子鎖中に炭素-

特開平1-203421(2)

炭素二重結合を有するため、耐熱性及び耐食性に問題があった。かかる欠点を改良するためのポリオール成分として分子鎖中の炭素-炭素二重結合を水酸基とした低分子量の両末端水酸基含有水酸液状ポリブタジエンが知られている。

しかし上記の両末端水酸基含有水酸液状ポリブタジエンは、常温で流動性を全くもたない固体である。そのため有機ポリイソシアネートとの混合操作を80℃以上の高温で行なう必要があり、混合物のポットライフが非常に短かい、操作性が悪い等の問題があった。

その改良策として、両末端水酸基含有液状ポリブタジエンのビニル結合量を多くしたものの水酸物を用い、結晶化度を低下させる方法もあるが、ガラス転移点が上昇するために低温特性が低下し、上記の用途には適さない。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明はポリウレタンの成分として広く利用されているポリオールについての問題点、すなわちポリエーテルポリオール及びポリエステルポリオ

ールについては特に耐水性、耐加水分解性に劣ること、そしてジエン系ポリオールについては耐熱性、耐食性に劣ること、さらにジエン系ポリオールの水酸物のひとつである両末端水酸基含有水酸液状ポリブタジエンについては常温での流動性を全く持たないために操作性に劣ること等の問題点が解消された優れた樹脂組成物を提供することを目的とする。すなわち、操作性に優れ、又その硬化物が優れた耐熱性、耐食性、耐水性、弾塑性及びゴム弾性を有する、ポリウレタン系組成物を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明によれば上記目的は、特定の水酸基含有液状ポリイソプレンの水酸物と有機ポリイソシアネート化合物よりなる樹脂組成物により達成された。

すなわち本発明はビニル結合量が20%以下の水酸基含有液状ポリイソプレンの主鎖の炭素-炭素二重結合の80%以上が水酸化されたポリマーであって、数平均分子量が700～7,000で1分

子あたりの平均水酸基数が1.50以上であるポリマー（以下、水酸基含有水酸液状ポリイソブレンという）と有機ポリイソシアネート化合物とを必須成分とする樹脂組成物に関する。

本発明の水酸基含有液状ポリイソブレンのビニル結合量は20%以下であることが必要である。ビニル結合量が20%を超えると、有機ポリイソシアネートとの硬化物（ポリウレタン）の低温でのゴム弾性解の力学的特性が低下する。好ましくはビニル結合量は10%以下である。なお、1,4-シス、1,4-トランス、1,2-ビニル及び3,4-ビニルのマイクロ構造は¹H-NMRスペクトルより求めた。

水酸基含有液状ポリイソブレンの水酸率は80%以上であることが必要である。80%未満では有機ポリイソシアネートとの硬化物の、二重結合に起因する、熱あるいは光による耐熱性、耐光性の劣化が問題となる。好ましくは水酸率は90%以上である。

本発明の水酸基含有水酸液状ポリイソブレンの

数平均分子量は700～7,000であることが必要である。数平均分子量が700未満の場合、有機ポリイソシアネートとの硬化物が良好なゴム弾性を有しない。また7,000を超える場合には水酸液状ポリイソブレンが良好な流動性を示さなくなる。水酸液状ポリイソブレンの数平均分子量は好ましくは1,000～5,000である。

水酸基含有水酸液状ポリイソブレンの水酸基数（＝1分子あたりの平均水酸基数）は1.50以上であることが必要である。水酸基数が1.50に満たない場合有機ポリイソシアネートとの反応において充分な架橋が得られずポリウレタンの力学的強度が劣る等の問題が生じる。水酸基数は実際的にはあまり上げることが困難であるので1.50以上という表現で充分であると思われる。しかしながら経験的考察を加味した場合水酸基数が多すぎると架橋密度が高くなりすぎ硬化物が良好なゴム弾性を示さなくなる。従って好ましくは水酸基数は1.8～5.0である。

なお、この水酸基は分子鎖の末端、鎖中のいず

特開平1-203421(3)

れにあってもよいが、両末端にあるものが好ましく用いられる。

次に本発明の水酸基含有液状ポリイソプレン及びその水添物の製造法について述べる。本発明にいう水酸基含有液状ポリイソプレンは公知であるか又は公知の手法により容易に製造することができる。例えばイソプレンモノマーを過酸化水素、水酸基を有するアゾ化合物（例えば2,2'-アゾビス（2-メチル-N-（2-ヒドロキシエチル）-プロピオンアミド等）又は水酸基を有するパーオキシド（例えばシクロヘキサノンパーオキシド等）を重合開始剤としてラジカル重合することにより水酸基含有液状ポリイソプレンが得られる。重合開始剤の使用量はイソプレンモノマー100gに対して例えば H_2O_2 1.2～1.2g、2,2'-アゾビス（2-メチル-N-（2-ヒドロキシエチル）-プロピオンアミド）9.2～9.2g、シクロヘキサノンパーオキシド7.6～7.6gが適当である。重合は無溶媒で行なうことも可能であるが、反応の制御の容易さ等のため溶媒を用いるのが好

ましい。溶媒としてはエタノール、イソプロパノール等が通常用いられる。反応温度は100～150℃、反応時間は5～15時間が適当である。

又、ナフタレンジイソチアネート等の触媒を用いてイソプレンモノマーをアニオン重合させてイソプレンリビングポリマーを製造し、さらにモノエポキシ化合物等を反応させることによって水酸基含有液状ポリイソプレンを得ることができる。重合は無溶媒で行なうことも可能であるがラジカル重合の場合と同様の観点から溶媒を用いるのが好ましい。溶媒としてはヘキササン、シクロヘキササン等の飽和炭化水素が用いられる。反応温度は50～100℃、反応時間は1～10時間が適当である。

次に本発明で使用する水酸基含有水添液状ポリイソプレンも公知であるか又は均一系触媒、不均一系触媒等を用いる公知の手法により、上記のごとく製造した水酸基含有液状ポリイソプレンを水素化することにより得ることができる。

均一系触媒を用いる場合、ヘキササン、シクロヘキササン等の飽和炭化水素やベンゼン、トルエン、

キシレン等の芳香族炭化水素等を溶媒とし、常温～130℃の反応温度で常圧～50kg/cm²の水素圧下で水素添加反応が行なわれる。均一系触媒としては遷移金属ハライドとアルミニウム、アルカリ土類金属もしくはアルカリ金属などのアルキル化合物との組合せによるチーグラ触媒等をポリマーの2重結合あたり0.01～0.1mol当量程度使用する。反応は通常1～24時間で終了する。

不均一系触媒を用いる場合、ヘキササン、シクロヘキササン等の飽和炭化水素やベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ジエチルエーテル、THF、ジオキサン等のエーテル類、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類あるいはこれらの混合系を溶媒とし、常温～200℃の反応温度で常圧～100kg/cm²の水素圧下で水素添加反応が行なわれる。不均一系触媒としてはニッケル、コバルト、パラジウム、白金、ロジウム、ルテニウム等の触媒を単独であるいはシリカ、ケイソウ土、アルミナ、活性炭等の担体に担持して用い、使用量はポリマー重量に対し0.5～10wt%

が適当である。反応は通常1～48時間で終了する。

次に本発明の樹脂組成物のもう一方の必須成分である有機ポリイソシアネートについては特に制限はないが、たとえばトリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等の分子内に2個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物が用いられる。これらの使用にあたっては単独あるいは2種以上のイソシアネート混合系も可能である。

本発明の樹脂組成物中の両成分の混合比は該組成物の硬化物の物性面に着目すれば、水酸基含有水添液状ポリイソプレン中の水酸基当量に対する有機ポリイソシアネート化合物中のイソシアネート基当量の反応当量比、すなわちNCO/OHとして0.5～2.0であることが必要である。反応当量比が0.5未満の場合に得られるポリウレタンは充分な力学的強度を有さず、また水酸基含有水添液状ポリイソプレンのブリードも起こり好ましくない。

特開平1-203421(4)

また反応当量比が2.0を超える場合はポリウレタンの製造時にゲル化が著しく、成型物が得られない場合があり、又成型物が得られてもゴム弾性が不十分であるため好ましくない。NCO/OH は好ましくは0.8～1.2の範囲である。

しかしながら、上記 NCO/OH 範囲は最終的硬化物製造の際の必要条件とはなるが、不発明の、硬化物の組成物にあっては必ずしもその範囲に拘束されることはない。例えばワンショット法でポリウレタンを製造する場合には不発明樹脂組成物は上記 NCO/OH 範囲に拘束されるが、プレポリマー法で製造する場合にはプレポリマー生成時の不発明樹脂組成物は上記 NCO/OH 範囲に拘束されない。後者の場合の NCO/OH 比は例えば後述のごとく2.0～10.0とすることができる。

本発明の樹脂組成物は水酸基含有水添液状ポリイソプレンと有機ポリイソシアネート化合物とを主成分とするが短鎖のポリアルコールを併用してもよい。またポリメタクリレート、ポリエーテルポリオール、他のジエン系ポリオール、ある

いは他のジエン系ポリオールの水添物または、ジアミン、ポリアミン、その他の炭化剤を本発明の主旨をそこなわない程度に添加することも可能である。

上記の「その他の炭化剤」としてはジブチル鉛、ジラウレートなどの架橋助剤、カーボンブラック、シリカ、クレーなどの補強剤、炭酸カルシウムなどの充てん剤、BHT 等の老化防止剤、顔料、パラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル等の可塑剤等をあげることができる。

上記各種炭化剤、炭化剤の炭化理由、例示、用量を次表に掲げる。

添加物	炭化理由	例示	水酸基含有水添液状ポリイソプレン100部に対する用量
短鎖ポリオール	力学強度改良	1,4-ブタンジオール	5～20部
ポリエステルポリオール	ポリエステルポリオールの耐水分解性改良、OH 水添ポリイソプレンゴムの親水性改良	ポリテトラメチレンアジベート (PBA)	5～20部
ポリエーテルポリオール	ポリエーテルポリオールの耐加水分解性改良、OH 水添ポリイソプレンの親水性改良		
他のジエン系ポリオール	振撃性改良	水酸基含有液状ポリブタジエンゴム	5～20部
他のジエン系ポリオールの水添物	力学強度改良	水酸基含有水添ポリブタジエンゴム	5～30部
ジアミン	力学強度改良	3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン (MOCA)	5～20部
ポリアミン	力学強度改良	テトラメチルグアニジン (TMG)	5～10部

「その他の炭化剤」の水酸基含有水添液状ポリイソプレン100部に対する用量			
架橋助剤	0.1～5.0		
補強剤	50～600		
充てん剤	30～500		
老化防止剤	0.1～5.0		
顔料	0.1～5.0		
可塑剤	100～400		

本発明の組成物を用いるポリウレタンはワンショット法、プレポリマー法のいずれによってもよい。ワンショット法では水酸基含有水添液状ポリイソプレン、有機ポリイソシアネート化合物及び必要に応じて上記種々の炭化剤を同時に配合する。反応温度は常温から200℃、好ましくは80～150℃の範囲で反応時間は通常0.5～2.0時間である。プレポリマー法では反応当量比、すなわちNCO/OH が2.0～10.0の範囲で両者を混合し、さらにその他の炭化剤の存在下あるいは非存在下で反応させプレポリマーを製造する。プレポリマー製造の反応温度はワンショット法と同様であり、反応時間は通常0.5～5.0時間である。このプレポリマーからポリウレタンを製造する際に残りの水酸基含有水添液状ポリイソプレンを配合する。このときの反応温度、反応時間はワンショット法と同様でよい。

ワンショット法による場合、水酸基含有水添液状ポリイソプレンが常態で液状であるため操作性に優れる。またプレポリマー法による場合水酸基

特開平1-203421(5)

含有水酸基液状ポリイソプレンと有機ポリイソシアネート化合物の反応当量比を定めることにより、プレポリマーの粘度を任意に調整することができるため操作性に優れている。

本発明樹脂組成物の硬化体は耐熱性、耐熱性、接着性、良好なゴム弾性を有し、自動車材料、防水シート、電気材料等に用いることができその工業的価値は極めて大である。

(実施例)

次に実施例を挙げて、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

用いた水酸基含有液状ポリイソプレンは、あるいはその水酸基の数平均分子量は蒸気圧浸透圧計(Vapour Pressure Osmometer)で測定した値を用いた。また水酸基濃度はJIS K 0070に従いアセチル化法を用いて測定した。従って1分子あたりの平均水酸基数つまり水酸基数は次式であらわされる。

$$\text{水酸基数} = \text{水酸基濃度 (meq/g)} \times \text{数平均分子量} / 1,000$$

実施例1

イソプレンモノマーを過酸化水素を開始剤として、イソブチルアルコールを溶媒として用い、ラジカル重合を130℃、6時間おこなうことにより得られたビニル結合量7.2%の水酸基含有液状ポリイソプレンを、ジルコニウムを助剤としたけい素土担体ニッケル酸塩(日産ガードラー触媒株式会社G-69)を、THFを溶媒として170～180℃で24時間水素圧20気圧で水素添加する事により数平均分子量3,000、水酸基濃度0.73 meq/g、水酸基数2.19、水添率98%の水酸基含有液状ポリイソプレンの水添物を得た。この水添物100g、及びミリオネートMTL(カルボジイミド炭性MDI日本ポリウレタン工業社製、イソシアネート濃度0.8 meq/g)11.8g(反応当量比=1.10)に架橋剤としてジブチル錫ジラウレート0.1gを添加し室温で混合、脱泡後150℃に昇温しておいたプレス上に注入し、150℃で3分間反応させ厚さ2mmの架橋物を得た。得られた架橋物の力学的強度を測定した結果

さらに水添率は水添前後のヨウ素価より算出した。算出式を次に示す。

$$\text{水添率} = \frac{\text{水酸基含有液状ポリイソプレンのヨウ素価} - \text{水酸基含有水酸基液状ポリイソプレンのヨウ素価}}{\text{水酸基含有液状ポリイソプレンのヨウ素価}} \times 100$$

また実施例、比較例において「反応当量比」とは水酸基含有水酸基液状ポリイソプレン中の水酸基当量に対する有機ポリイソシアネート化合物中のイソシアネート基当量の比、つまりNCO/OHの値をいう。

以下余白

を第1表に示す。

また、耐熱性、耐水性、及び接着性の試験を行った結果を第2表から第4表に示す。耐熱性の評価として150℃空気中での架橋物の重量、硬度、体積固有抵抗、引張強さ、伸びの経時変化の結果を示す。又耐水性評価として10日間沸水浸漬テスト前後の硬度変化及び吸水率の結果を示す。さらに金属との接着性も検討した。

第1表から成型物は良好なゴム弾性を示し、充分な力学的強度も示すことがわかる。第2表、第3表より耐熱性、耐水性ともに優れていることがわかる。さらに第4表により成型物は良好な接着性も備えていることがわかる。

第1表

引張強さ kg/cm ²	15
引張強さ kg/cm	8
100%引張応力 kg/cm ²	8
伸び %	200
硬度 JIS A	40

測定条件 インストロン引張試験機 初期長2cm
引張速度5mm/min

第 2 表

耐熱性 (150℃空気中)

時間	重量変化%	硬 度	体積固有抵抗	引張強さ	伸 び
0	-	40(A)	$3.0 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$	15 kg/cm^2	200%
100	-0.32	43	2.5×10^{16}	20	160
300	-0.59	47	2.3×10^{16}	23	120
300	-0.98	49	2.0×10^{16}	23	110

第 3 表

耐水性 (10日間沸水浸漬テスト)

	硬 度	吸水率
テスト前	40(A)	-
後	40(A)	0.05%

第 4 表

接着力 (JIS K 6301)

基 材	90度はくり強度
ステンレス (SUS-304)	5.4 kg/cm

第 5 表

耐候性試験 ウェザメーターによる促進暴露試験

照射時間	(JIS-A) 硬 度	引張強さ kg/cm ²	伸 び %
0	40	17	200
500	43	15	180
1000	42	15	175

第 6 表

低温での硬度変化

温度 (℃)	硬度 JISA
25	40
10	43
0	46

第 5 表により成型物は耐候性に優れ、第 6 表により低温でのゴム弾性にも優れたものであることがわかる。

実施例 3

イソプレンモノマーの重合温度を 100℃、反

実施例 2

イソプレンモノマーを過酸化水素を開始剤としてイソプロピルアルコールを溶媒として用い、ラジカル重合を 140℃、5 時間おこなうことにより得られたビニル結合量 9.2% の水酸基含有液状ポリイソプレンを実施例 1 と同様にして水素添加する事により得た数平均分子量 1,900、水酸基濃度 1.1 meq/g、水酸基数 210、水添率 96% の水酸基含有液状ポリイソプレンの水添物 100g、イリオネート MTL (日本ポリウレタン工業社製、イソシアネート基濃度 6.8 meq/g) 17.8g (反応当量比 = 1.10) を用いる以外は実施例 1 と同様にして成型物を製造した。ウェザメーターによる促進暴露試験の結果を第 5 表に示す。また第 6 表に低温での硬度変化を示す。

以下同白

応時間を 10 時間おこなったこと以外は、実施例 1 と同様にして得られたビニル結合量 7.4% の水酸基含有液状ポリイソプレンを実施例 1 と同様にして水素添加する事により得た数平均分子量 4,300、水酸基濃度 0.51 meq/g、水酸基数 220、水添率 98% の水酸基含有液状ポリイソプレンの水添物 100g 及びトリレン-2,4-ジイソシアネート (和光純薬工業社製イソシアネート基濃度 11.5 meq/g) 5.3g (反応当量比 1.20) に 1,4-ブタンジオール 10g を添加する以外は実施例 1 と同様にして成型物を作成した。第 7 表に力学的性質を示す。

第 7 表

引張強さ kg/cm ²	17
引張強さ kg/cm	11
100% 引張応力 kg/cm ²	8
伸 び %	190
硬 度 JISA	45

第 7 表より、得られた成型物は良好なゴム弾性を示し、すぐれた力学的強度を有することがわか

特開平1-203421(7)

る。

以下に比較例を示すが各比較例ごとの比較の対象を以下に示す。

比較例	比較の対象
1	水酸基含有水添液状ブタジエン
2	低分子量水添液状ポリイソプレン
3	高分子量
4	高ビニル結合量
5	低水酸基数
6	低水添率
7	NCO/OH が小さいポリウレタン
8	NCO/OH が大きい

比較例 1

水酸基含有水添液状ポリブタジエン（数平均分子量 2800、水酸基濃度 0.89 meq/g、水添率 99%、水酸基数 2.5）500g 及びミリオネート MTL（日本ウレタン工業社製、イソシアネート濃度 6.8 meq/g）72.0g（反応当量比 1.10）に架橋助剤としてジブチル錫ジラウレート 0.1g を加えた。水添ポリブタジエンは室温で

ワックス状の固体であるため 90℃ で融解させ混合したところ、ただちにゲル状物となり成型物の作成は不能であった。そのため後の物性を測定し得なかった。従って混合時の操作性に問題がある。

比較例 2

開始剤の過酸化水素を多量に用いる以外は実施例 1 と同様に重合して得たビニル結合量 9.2% の水酸基含有液状ポリイソプレンを実施例 1 と同様にして水添添加する事により得た数平均分子量 500、水酸基濃度 4.3 meq/g、水酸基数 2.2、水添率 98% の水酸基含有液状ポリイソプレンの水添物 100g、ミリオネート MTL（日本ポリウレタン工業社製、イソシアネート濃度、6.8 meq/g）50.1g（反応当量比 1.10）を用いる以外は実施例 1 と同様にして成型物を作成した。成型物の力学的性質を第 8 表に示す。第 1 表と第 8 表からあきらかのように、本比較例 2 で得られた成型物はゴム弾性に劣ることがわかる。

以下余白

第 8 表		
引張強さ	kg/cm ²	21
引裂強さ	kg/cm	15
100% 引張応力	kg/cm ²	13
伸び	%	121
硬 度	JIS A	62

比較例 3

開始剤の過酸化水素を減らし、重合温度を 100℃ にする以外は実施例 1 と同様に重合して得たビニル結合量 7.4% の水酸基含有液状ポリイソプレンを実施例 1 と同様にして水添添加する事により得た数平均分子量 12000、水酸基濃度 0.18 meq/g、水酸基数 2.2、水添率 97% の水酸基含有液状ポリイソプレンの水添物 100g、ミリオネート MTL（日本ポリウレタン工業社製、イソシアネート濃度 6.8 meq/g）2.9g（反応当量比 1.10）に架橋助剤としてジブチル錫ジラウレート 0.1g を加えた。水添ポリイソプレンは 80℃ に加温すると流動性を示したので、80℃ で混合したところただちにゲル状物となり成型物

の作成は不能であった。そのため後の物性を測定し得なかった。従って混合時の操作性に問題がある。

比較例 4

THF 溶液中でナフタレンとナトリウムより得られるナフタレンジナトリウム溶液を開始剤として、イソプレンモノマーを 80℃ で 8 時間アニオン重合し、その後ニチレンオキサイドを付加して得られたビニル結合量 6.2% の水酸基含有液状ポリイソプレンを実施例 1 と同様にして水添添加する事により得た数平均分子量 2500、水酸基濃度 0.78 meq/g、水酸基数 1.93、水添率 99% の水酸基含有液状ポリイソプレンの水添物 100g、ミリオネート MTL（日本ポリウレタン工業社製、イソシアネート濃度 6.8 meq/g）12.6g（反応当量比 1.10）を用いた以外は実施例 1 と同様にして成型物を作成した。第 10 表に成型物の力学的性質を、第 11 表に低温での硬度変化を示す。

以下余白

特開平1-203421 (8)

第 10 表

引張強度 kg/cm^2	20
引裂強度 kg/cm	9
100%引張応力 kg/cm^2	8
伸び %	140
硬度 JIS A	49

第 11 表

低温での硬度変化

温度(℃)	硬度(JIS A)
25	49
10	58
0	75

第1表と第10表との比較からあきらかなように、ビニル結合量が6.2%の水酸基含有液状ポリイソプレンを用いて作成した成型物は、実施例1の成型物よりもゴム弾性が劣る。また第8表と第11表とからあきらかなように、比較例4の成型物は低温での硬度上昇が著しく、低温でのゴ

第1表と第12表の比較からあきらかなように水酸基数の低い水酸基含有液状ポリイソプレンとイソシアネート化合物とを反応させて得られるポリウレタン成型物の力学的強度は実施例1の成型物に比べて劣る。

比較例6

実施例1と同様に重合して得られた、ビニル結合量6.4%の水酸基含有液状ポリイソプレンを、5時間反応させる以外は実施例1と同様にして水素添加して得られた数平均分子量2,700、水酸基濃度0.81 meq/g、水酸基数2.1g、水添率6.1%の水酸基含有液状ポリイソプレンの水添物100g及びミリオネートMTL(日本ポリウレタン工業社製、イソシアネート濃度6.8 meq/g)13.1g(反応当量比1.1)を用いる以外は実施例1と同様に実施して成型物を作成した。

第13表には力学的性質の測定結果を、第14表には150℃空気中における重量、硬度、引張強度、伸びの経時変化を、第15表にはウェザーメーターによる促進暴露試験の結果を示す。

ム弾性が劣る。

比較例5

ブチルメルカプタンを触媒量添加する以外は、実施例1と同様にして得られた、ビニル結合量6.2%の水酸基含有液状ポリイソプレンを実施例1と同様にして、水素添加する事により得られた数平均分子量1,800、水酸基濃度0.72 meq/g、水酸基数1.30、水添率9.6%の水酸基含有液状ポリイソプレンの水添物100g及びミリオネートMTL(日本ウレタン工業社製、イソシアネート濃度6.8 meq/g)11.6g(反応当量比1.10)を使用する以外は実施例1と同様にして成型物を作成した。第12表に、成型物の力学的性質を示す。

第 12 表

引張強度 kg/cm^2	9
引裂強度 kg/cm	6
100%引張応力 kg/cm^2	8
伸び %	105
硬度 JIS A	21

第 13 表

引張強度 kg/cm^2	13
引裂強度 kg/cm	7.2
100%引張応力 kg/cm^2	5
伸び %	230
硬度 JIS A	43

第 14 表

耐熱性 (150℃, 空気中)

時間	重量変化%	硬度	引張強度 kg/cm^2	伸び%
0	-	43(A)	13	230
100	-2.54	34	7	190
300	-4.31	31	3	130
500	-9.93	31	2	110

第 15 表

耐熱性試験(ウェザーメーターによる促進暴露試験)

照射時間	硬さ(A)	引張強度 kg/cm^2	伸び%
0	46	13	130
500	60	10	100
1000	72	10	90

特開平1-203421(9)

第2表と第14表を比較して明らかなように、水添率が61%の水添含有水添状ポリインブレンを用いて作成した成型物は実施例1で用いた成型物に比べて耐熱性に劣る。

また第5表、第15表との比較から明らかなように比較例6の成型物は実施例2の成型物に比べて耐熱性に劣る。

比較例7

有機ポリインシアネート化合物としてミリオネートMTL(日本ポリウレタン工業社製、インシアネート濃度6.8 meq/g)4.3g(反応当量比0.40)を用いる以外は実施例1と同様にして成型物を得たが、粘着性を有していた。その力学的性質を第16表に示す。第1表と第16表とから明らかなように比較例7の成型物は力学的強度で劣り、ゴム弾性でも劣る。

以下各表

第16表

引張強度 kg/cm ²	1.3
引裂強度 kg/cm	0.3
50%引張応力 kg/cm ²	0.2
伸び %	90
硬度 JIS A	12

比較例8

有機ポリインシアネート化合物としてミリオネートMTL(日本ポリウレタン工業社製、インシアネート濃度6.8 meq/g)37.8g(反応当量比3.5)を用いる以外は実施例1と同様にして成型物を得た。その力学的性質を第17表に示す。第1表と第17表との比較から明らかなように比較例8の成型物はゴム弾性が著しく劣っている。

第17表

引張強度 kg/cm ²	7
引裂強度 kg/cm	4
50%引張応力 kg/cm ²	6
伸び %	55
硬度 JIS A	59

(発明の効果)

本発明の樹脂組成物は操作性に優れ、又その硬化物は耐熱性、耐候性、耐油性及びゴム弾性に優れる。

特許出願人 株式会社 クラレ
代理人 弁護士 本 多 隆